

MATERIAL TO BE RECORDED AND RECORDING METHOD USING IT

Patent Number: JP2043083
Publication date: 1990-02-13
Inventor(s): SAKAKI MAMORU; others: 03
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: JP2043083
Application Number: JP19890014042 19890125
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/00; D21H19/38
EC Classification:
Equivalents: JP2694771B2

Abstract

PURPOSE: To enhance the density of a recording image and to obtain a high- quality and high-resolving image with superior ink absorptivity and dye color forming properties by a method wherein a material consists of a surface layer mainly composed of aluminum oxide particle and a bottom layer having ink absorptivity.
CONSTITUTION: A material to be recorded consists of a surface layer containing aluminum oxide particle and a bottom layer having ink absorptivity. The aluminum oxide particle in use preferably has a BET specific surface area of 60-170m²/g. For imparting superior shelf stability in room, the aluminum oxide particle in use pre has an average particle diameter of 5μm or less, or more pref. that of 1μm or less. It is preferable that 80wt.% or more aluminum oxide particle is contained as a pigment forming the surface layer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-43083

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月13日

B 41 M 5/00
D 21 H 19/38

B 7915-2H

7921-4L D 21 H 1/22

B

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全11頁)

⑮ 発明の名称 被記録材及びそれを用いた記録方法

⑯ 特 願 平1-14042

⑰ 出 願 平1(1989)1月25日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)3月4日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-49676

㉑ 昭63(1988)5月9日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭63-110605

㉔ 発 明 者	坂 木 守	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉕ 発 明 者	中 津 川 智 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉖ 発 明 者	下 村 ま さ 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉗ 発 明 者	棟 方 恵 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉘ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉙ 代 理 人	弁理士 吉田 勝 広		

明 細 書

1. 発明の名称

被記録材及びそれを用いた記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム酸化物粒子を主体とする表層とインク吸収性を有する下層とからなることを特徴とする被記録材。

(2) アルミニウム酸化物粒子のBET比表面積が60乃至170 m^2/g の範囲である請求項1に記載の被記録材。

(3) アルミニウム酸化物粒子の平均粒子径が5 μm 以下である請求項1に記載の被記録材。

(4) アルミニウム酸化物粒子の平均粒子径が1 μm 以下である請求項1に記載の被記録材。

(5) アルミニウム酸化物粒子が表層の全顔料の80重量%以上を占める請求項1に記載の被記録材。

(6) JIS-P-8122によるステキヒットサイズ度が0乃至15秒の範囲である請求項1に記

載の被記録材。

(7) 下層がJIS-P-8122によるステキヒットサイズ度が0乃至15秒の範囲の紙である請求項1に記載の被記録材。

(8) 下層が顔料を主体とする層である請求項1に記載の被記録材。

(9) 水系インクの小滴を被記録材に付着させて行うインクジェット記録方法において、上記水系インクが酸性染料及び/又は直接染料を含有し、且つ上記被記録材がアルミニウム酸化物粒子を主体とする表層とインク吸収性を有する下層とからなる被記録材であることを特徴とする記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はインクジェット記録方法に好適に用いられる被記録材に関し、特に水系インクの吸収性や発色性に優れ、得られる記録画像の鮮明性に優れた被記録材に関する。

更に本発明は画像の室内変色等が少なく、保存

性に優れた記録画像を提供する被記録材と上記の記録画像を提供する記録方法に関する。

(従来の技術)

従来、インクジェット用の被記録材としては、
(1) バルブを主成分とした一般の紙を低サイズ度となる様に抄紙して、濾紙や吸収紙の様にしたもの、

(2) 特開昭56-148585号公報にある様に、一般の上質紙等のインク吸収性の低い基紙上に、多孔質無機顔料を用いてインク吸収層を設けたもの等が知られている。

一方、特に高品位で高解像度のカラー画像の形成が要求されるインクジェット記録方式においては、使用する被記録材に対して以下のことが要求される。

- (1) 被記録材に付着したインクの良好な発色性、
- (2) インクドットの良好な真円性、
- (3) 複数のインク滴が同一のスポットに付着しても、付着したインクが流れ出さない良好なイン

る。

例えば、特開昭60-49990号公報等に記載されている様な方法は、耐光性を改善する方法であって、室内変色に対しては効果が認められない。この様に室内変色の問題はコート紙特有の問題であり、コート層を形成する顔料に起因する問題であると推察される。

即ち、例えば、特開昭56-185690号公報に開示されている様な活性の強いシリカを用いたコート紙は、光学濃度の高い画像が得られる反面、室内変色の問題が顕著である。逆に比表面積の低い炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ等、紙用の一般的な填料を用いると室内変色は抑制されるものの、今度は画像濃度が低下してしまうという問題がある。

この様に、特に室内変色と画像濃度の問題は相反する問題であり、従来技術では解決し得ない問題であった。

そこで本発明の目的は、記録画像の濃度が高く、しかもインク吸収性及び染料の発色性に優

く吸収容量、

(4) 付着したインク滴が直後にこすられても滲まない良好なインク定着性、

(5) 形成された画像の耐水性、耐光性等の良好な画像保存性。

しかしながら、上記の全ての要求性能を満足する被記録材は未だ知られていない。

(発明が解決しようとしている問題点)

特に最近になって、コート紙特有の問題として記録画像の室内変色の問題がクローズアップされてきた。

従来問題とされていた耐光性の問題は、日光等、例えば、紫外光や可視光等の照射による画像の褪色の問題であり、いわゆる一般のPPC用紙や上質紙からインクジェット用のコート紙迄の様な紙に印字した画像にも発生する問題であるが、本発明で云う室内変色の問題は、例えば、直接日光の当たらない場所に保存した画像にも発生し、又、PPC用紙等のノンコート紙に印字された画像には発生しない耐光性とは別個の問題であ

れ、高品位で高解像度の画像が得られる被記録材を提供することにある。

又、本発明の別の目的は、記録画像の保存性、特に室内変色による劣化の少ない記録画像を与える被記録材及びこの様な画像を形成する記録方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記及びその他の本発明の目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、アルミニウム酸化物粒子を主体とする炭層とインク吸収性を有する下層とからなることを特徴とする被記録材、及び水系インクの小滴を被記録材に付着させて行うインクジェット記録方法において、上記水系インクが酸性染料及び/又は直接染料を含有し、且つ上記被記録材がアルミニウム酸化物粒子を主体とする炭層とインク吸収性を有する下層とからなる被記録材であることを特徴とする記録方法である。

(作 用)

本発明者らは室内変色がノンコート紙には発生

せず、コート紙のみに発生する現象であることから、インク受容層となるコート層を形成する顔料と室内変色の関係について検討した結果、インク受容層、特に染料を捕捉する記録面を形成する顔料として特定の顔料を用いた場合に室内変色の問題が生じにくいことを知見し本発明に至った。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明の被記録材の第1の特徴は、記録面である表層をアルミニウム酸化物粒子を主体として形成する点である。

本発明で云うアルミニウム酸化物粒子は、通常バイヤー法と呼ばれ、天然鉱物であるボーキサイトを熱苛性ソーダ処理して得られる水酸化アルミニウムを焼成して製造されるが、この他にも金属アルミニウムペレットを水中で火花放電させた後に、得られた水酸化アルミニウムを焼成する方法、塩化アルミニウムを高温で気化させ、気相中で酸化させる方法、無機アルミニウム塩(ミョ

ウバン等)を分解する方法等によって製造されるものも使用出来る。

アルミニウム酸化物粒子の結晶構造としては、熱処理する温度によりキブサイト型、ペーマイト型の水酸化アルミニウムから γ 、 α 、 η 、 θ 、 ϵ 型のアルミニウム酸化物に転移していくことが知られている。勿論本発明においてはこれらのいずれの製法及び結晶構造のものも使用可能である。

アルミニウム酸化物粒子の純度は、製法や精製の割合により異なるが、本発明において使用可能なものは通常高純度アルミナと呼ばれる99.99%の酸化アルミニウム(Al_2O_3)を含有するものに限らず、 Al_2O_3 を80乃至90%以上含むものであれば十分である。

本発明に使用するアルミニウム酸化物粒子の有する好ましいBET比表面積は、60乃至170 cm^2/g 、より好ましくは90乃至170 cm^2/g の範囲内である。アルミニウム酸化物粒子のBET比表面積が、170 cm^2/g を超えると記録画像の室内変色が顕著となるので好ましくない。

ところが、本発明者の知見によれば、たとえBET比表面積170 cm^2/g 以下の顔料であっても、アルミニウム酸化物粒子を用いた場合には十分な画像の室内変色抑止効果が得られ、且つ優れた画像濃度を得ることが出来る。

上記の様に種々の無機顔料のなかでアルミニウム酸化物粒子のみが、170 cm^2/g 以下の比表面積でありながら、優れた光学濃度をもった画像を提供し得る理由は不明であるが、本発明者の想像するところによれば、アルミニウム酸化物粒子は、その表面が正の電荷を有し且つ酸性染料及び/又は直接性染料を電気的に吸着し易く、このようなアルミニウム酸化物粒子を用いた紙は、インク受容層の表面付近即ち表層でより多くの染料を捕捉出来ること、又、染料とアルミニウム酸化物粒子とが電気的に結合しているために、表層付近にある染料が安定化し、分解されにくくなること等の理由が考えられる。

又、BET比表面積が60 cm^2/g に満たないアルミニウム酸化物粒子を用いると、形成される画

本発明者の知見によれば、記録画像の室内変色は染料の酸化分解によるものであり、染料が被記録材の表層に捕捉される場合には、それだけ染料が空気に接触し酸化され易く、特に比表面積の大きい顔料に捕捉された場合は、空気との接触面積が最大となり室内変色も激しくなるものであった。

従って、本発明においては比表面積170 cm^2/g 以下の顔料を用いることが望ましい。

これに対して、従来、インクジェット用紙に用いられていたシリカや炭酸カルシウムの様な顔料で、比表面積が170 cm^2/g 以下のものをインク受容層に用いた場合には、顔料の染料に対する吸着力が乏しい為、付着したインク中の染料がインク中の溶媒とともに紙層に迄深く浸透してしまい、室内変色の問題は解決されても、染料の発色性や画像濃度は不十分であった。

これが従来BET比表面積170 cm^2/g 以下の顔料が上記の様なコート紙に用いられなかった第1の理由である。

像の濃度が不十分となるので、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET比表面積を有するものを用いることが望ましい。

本発明者の知見によれば、記録面(表層)を形成する顔料としてシリカを用いた場合には、シリカの比表面積と画像濃度、比表面積と室内変色との相関性が強い為、室内変色防止と画像濃度向上とは両立せず、双方を同時に向上させることは困難であった。

この様に双方の特性が相反する傾向は、アルミニウム酸化物粒子の場合もシリカと同様ではあるが、アルミニウム酸化物粒子を用いた場合には、顔料の比表面積に対する画像濃度の上昇傾向がシリカより顕著であり、所望の画像濃度がシリカと比較して低い比表面積($170\text{ m}^2/\text{g}$ 以下)の粒子によって達成出来る利点を有しており、これが本発明により室内変色防止性及び画像濃度向上が共に改善され得る理由である。

本発明に使用するアルミニウム酸化物粒子の平均粒子径は、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好まし

くは $3\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好適である。

即ち、前記の様な比表面積を有するアルミニウム酸化物粒子を用いることにより、画像濃度及び室内保存性が従来のインクジェット用紙に比べて数段向上するが、依然として画像濃度と室内保存性とはトレード・オフの関係を有している。

即ち本発明者の知見によれば、高い画像濃度を保持したままで、更に優れた室内保存性を有するには、上記のアルミニウム酸化物粒子として、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下のものを使用することが好ましく、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。

平均粒子径として $5\mu\text{m}$ を超えるものは室内変色を抑えるには不十分である。尚、ここでいう平均粒子径とはインク受容層を形成している状態での粒子径である。一般にアルミニウム酸化物粒子の1次粒子径は、 1 nm 乃至 $1\mu\text{m}$ 程度であるから、本発明においては2次粒子を形成していない粒子である方が好ましい。更にインク吸収性の面

からは、アルミニウム酸化物粒子の平均1次粒子径としては、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であるものが好ましい。 $0.5\mu\text{m}$ を超えるものは、インク吸収性が不十分である。

又、本発明者の知見によれば、アルミニウム酸化物粒子の粒子径と画像濃度との相関性は低いが、粒子径が小さいほど室内保存性は良好となる。

これは記録面を形成する際に、大きい粒子径の顔料を用いた方が、記録面における見掛け上の表面積が小さい粒子が積層されている場合に比べて大きく、吸着された染料が酸化され易くなっていると思われる。

従来の被記録材においては、インク吸収性を向上させる点から2次粒子を形成し、この粒子径の大きい顔料を用いてきた。本発明においては2次粒子を形成していないサブ・マイクロオーダーの粒子によって表層を形成してもインク吸収性に問題がないのは、そのインク受容層の構成を後述する特殊な構成としたことによる。

本発明の第2の特徴は、本発明の被記録材が上記アルミニウム酸化物粒子を含む表層と、インク吸収性を有する下層により構成される点である。

本発明で云う表層とは記録面を構成する層であり、それ自体は付着した全てのインク量を吸収保持し得るものではなく、受容したインク中の染料を主として吸着し、インク溶剤の大部分は透過し、インク吸収性の下層へと移行させる機能を有するものである。

この為本発明の被記録材は、表層を形成する顔料と基紙の繊維状物質が混在する記録面を有する態様及び/又は記録面が最大厚さ $20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下の厚さの表層で覆われた態様を有している。

又、本発明で云う表層の好ましい塗工量は、顔料の総量として 0.3 乃至 $7\text{ g}/\text{m}^2$ の範囲内である。塗工量が $0.3\text{ g}/\text{m}^2$ に満たない場合には、表層を設けなかった場合を比較して効果がなく、一方、 $7\text{ g}/\text{m}^2$ を超えて設けた場合や表層の最大

厚さが20 μ mを超す場合には、前記の被記録材(2)の場合と同じく、特に前記アルミニウム酸化物粒子を用いた場合にも著しいインク吸収性の低下、室内変色防止性の低下や紙粉の発生等の問題を生ずる。

本発明においてより好ましい表層の顔料塗布量は1乃至7g/m²、更に好ましくは2乃至7g/m²の範囲内である。

本発明で云う表層の最大厚さとは、被記録材の断面における表層の深さ方向の厚さの最大値であり、又、顔料塗布量とは表層として塗工された顔料の量である。表層の顔料の塗布量とはJIS-P-8128の方法により求まり、被記録材全体の灰分の量から基紙の灰分の量を除いた値として得ることが出来る。

本発明において表層は、上記アルミニウム酸化物粒子を主体として形成されるが、例えば、シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、ケイソウ土等の従来公知の無機顔料

ある様なアルミナ粒子を、抄造時、パルプ繊維中に内填せしめた例とは別個のものである。

本発明においてインク吸収性の下層を有する好ましい被記録材の具体例としては、

(1) 吸液性の基紙上に表層を設け、基紙がインク吸収性の下層を兼ねる態様、

(2) 基紙上にインク吸収性に優れる顔料層を設け、その上に表層を設けた態様等が挙げられる。

以下夫々の態様について具体的に説明する。

(1) の態様は室内変色、紙粉等の問題点や製造の安定性或いはコスト面からみて、本発明において最も好ましい態様である。

本態様の表面層は、前記アルミニウム酸化物粒子を含む顔料とバインダーにより構成され、本発明で用いられるバインダーとしては、例えば、従来公知のポリビニルアルコール、澱粉、酸化澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース、アクリル系樹脂等の水溶性高分子及び

や尿素樹脂等の有機顔料を顔料中に20重量%を超えない範囲で混合して使用してもよい。

上記の様に表層を形成する顔料として、80重量%以上のアルミニウム酸化物粒子を含有することは望ましく、80重量%に満たない量のアルミニウム酸化物粒子を含む場合には、画像濃度が低下し、更に併用する顔料の種類によっては室内保存性の問題を解消出来なくなるため好ましくない。

以上の様に本発明の被記録材において、比較的微量の表層を設けることにより、各要求性能を満足し得る被記録材が得られる理由は、以下に示される様なインク吸収性の下層と組み合わせて用いることによる。

本発明は以上に示される様に、その構成面において、例えば、特開昭58-110287号公報の実施例2にある様なポリエチレンテレフタレートフィルム上に、粒子径30 μ mのアルミナ粒子を用いて15g/m²もの量のインク受容層を設けた先行例や、特開昭58-110288号公報に

SBRラテックス、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等の水分散型高分子の1種又は2種以上が混合して使用出来る。

本態様において、全ての顔料とバインダーの好適な使用割合(重量比)は1/4乃至20/1、より好適には1/2乃至4/1の割合であり、1/4よりバインダー量が多いとコート層の持つインク吸収性が低下し、一方、20/1より前記顔料がコート層の粉落ちが激しくなり、好ましくない。

上記の表層を設ける基紙はインク吸収性であることが必要であり、その好ましいステキヒトサイズ度の範囲は0乃至15秒、より好ましくは0乃至10秒、更に好ましくは0乃至8秒である。ステキヒトサイズ度が15秒を超える基紙を用いた場合には、被記録材全体としてのインク吸収性が不足し好ましくない。

基紙上に上記の塗工層を設けた被記録材のステキヒトサイズ度は0乃至15秒の範囲であることが望ましく、15秒を超えた場合にはインクの吸

収の大半を上記範囲のコート層に頼ることになり、インク吸収性が不足する。

本発明において、基紙を構成するパルプは特に限定されるものではなく、従来公知のLBKPやNBKPに代表される木材パルプを主体とするが、必要により合成繊維やガラス繊維を混合してもよい。

本発明に用いる基紙の填料の具体例としては、一般的に用いられるクレー、タルク、カオリナイト、酸化チタン、炭酸カルシウム等であり、特に本発明においては、これらの填料を灰分量の換算で1乃至20g/m²、より好ましくは2乃至10g/m²の範囲で含有する。

本発明者等の知見によれば、特に被記録材に付着したインク滴の滲みやドット形状は、このタイプの紙では基紙の灰分含有量に大きく影響され、灰分が1g/m²に満たない場合には、付着したインク滴が基紙表面の繊維方向に沿って大きく滲み、ドット形状が悪く且つインク滴の滲みが必要以上に大きくなる。又、逆に20g/m²を超える

ましい坪量の範囲は、60乃至120g/m²の範囲である。即ち(1)の態様の被記録材は、基紙によりインクを吸収する為に、基紙の坪量が60g/m²に満たない場合には、高密度印字を行なうと裏抜けやコックリング等を発生する問題がある。逆に120g/m²を超えると紙のコシは強くなりすぎ、記録装置内での搬送性に問題を生ずる。

(2)の態様の被記録材は顔料層のみでインクを吸収している為に、インク吸収性やドット形状に優れ、高解像度且つ高品位な画像を提供するのに適している。

(2)の態様の被記録材の特徴は、インク受容層が2層以上の層構成を有してなり、上記のアルミニウム酸化物粒子より平均粒子径の大きな顔料を主体として形成されるインク保持層を含んでなる点である。

インク保持層は好ましくは5乃至30μmの(平均)粒子径を有する顔料、更に好ましくは含珪素系の顔料、より好ましくは合成シリカを主体

場合には、被記録材自体にコシがなくなってしまう外に、基紙からの粉落ちを生じ好ましくない。

更に上記填料のうち炭酸カルシウムは特にドット形状と発色性が良好となる為に好ましい。

上記(1)の態様における基紙の灰分量は、被記録材からインク受容層をバインダーの良溶剤を用いて溶解させる等して離脱させ、得られた基紙のみの灰分をJIS-P-8128の方法により求め、その際の紙の単位面積当りの灰分の質量として求められる。例えば、通常のインクジェット用紙には、バインダーとしてポリビニルアルコールが用いられており、この場合には静置の熱水に被記録材を浸漬し、コート層を離脱させた後、基紙としての灰分の量を求めることが出来る。

上記(1)の態様で使用する基紙は、上記の材料と従来公知の抄紙助剤、サイズ剤、歩留まり向上剤、紙力増強剤等を必要に応じて使用して抄造される。

又、(1)の態様において使用される基紙の好

として形成され、前述の記録面を構成するアルミニウム酸化物粒子を含む層の下方に配置される。

前記(2)の態様においては、インク保持層として粒径の大きい顔料を用いて、その表面の細かい凹凸を記録面を構成する層の粒径の小さい顔料で埋めることにより、大きい顔料を用いた場合の利点を活かし、粉落ちを生じることなく更にドット形状が良好でザラツキ感のない画像が得られる。

インク保持層を形成する顔料の比表面積は、表層を主体として形成する顔料以上、より好適には200m²/g以上であった方がインク吸収性の面からも好ましい。又、発色性及びインク吸収性の面では、表層のインク吸収速度が、表面に付着したインク滴が適当な大きさに滲む程度に遅く、且つインク保持層のインク吸収性が大である構成が好ましく、この為には記録面を構成する表層における顔料とバインダーの使用割合が1/3乃至5/1、より好適には1/2乃至3/1で、インク

受容層トータルとして1/1乃至1.0/1の範囲が好適である。又、インク保持層の形成に前記の従来公知のバインダーがいずれも使用出来る。インク受容層トータルの塗工量は、好ましくは2乃至50g/㎡、より好適には8乃至30g/㎡となる範囲内でインク保持層の塗工量が表層より大なる塗工量が好ましい。

更に(2)の態様の被記録材のインク吸収性をより良好とする為に、好ましくはインク保持層を形成する顔料として、特開昭62-183382号公報に開示されている様な球状の粒子形状を有する多孔質のシリカ粒子を用いることが出来る。特に5乃至30μmの平均粒径を有する前記球状シリカをインク保持層に用いた場合には、従来の不定形顔料を用いたものに比べ、空隙容量が高いインク受容層を形成することが出来、優れたインク吸収性を有する被記録材を提供することが出来る。

以上の様な各態様の本発明の被記録材を調製するに当っては、前記の如き成分を含む塗工液を、

る。

本発明方法は上記本発明の被記録材を用いる記録方法であり、この記録方法において上記の如き特定の被記録材にインクジェット記録方法により付与するインクそれ自体は公知のものでよく、例えば、その記録剤は直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等に代表される水溶性染料であり、特にインクジェット記録方式のインクとして好適であり、上記の被記録材との組合せて定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものとして好ましいものは、例えば、

C.I.ダイレクトブラック17、19、32、51、71、108、146、
C.I.ダイレクトブルー6、22、25、71、86、90、106、199、
C.I.ダイレクトレッド1、4、17、28、83、
C.I.ダイレクトイエロー12、24、26、86、98、142、

公知の方法、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、サイズプレス法等により基材表面に塗工する。又、顔料とバインダーとからなる水系塗工液を基材上に塗布した後は従来公知の乾燥方法、例えば、熱風乾燥炉、熱ドラム等を用いて乾燥し本発明の被記録材が得られる。

又、インク受容層表面を平滑化する為、或いはインク受容層の表面強度を上げる為に工程上スーパーカレンダーを用いてもよい。

更に本発明においてはインク受容層に必要な応じて染料固着剤(耐水化剤)、蛍光増白剤、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防かび剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を含有させてもよい。

以上の様な構成の本発明の被記録材にインクジェット記録方式を用いて、例えば、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(Bk)等、多色の水系インクで記録する本発明の記録方法によれば、得られる画像には室内変色が起こらず、保存性に優れた記録画像が得られ

C.I.ダイレクトオレンジ34、39、44、46、60、

C.I.ダイレクトバイオレット47、48、

C.I.ダイレクトブラウン109及び

C.I.ダイレクトグリーン59

等の直接染料、

C.I.アシッドブラック2、7、24、26、31、52、63、112、118、

C.I.アシッドブルー9、22、40、59、93、102、104、113、117、120、167、229、234、

C.I.アシッドレッド1、6、32、37、51、52、80、85、87、92、94、115、180、256、317、315、

C.I.アシッドエロー11、17、23、25、29、42、61、71、

C.I.アシッドオレンジ7、19及び

C.I.アシッドバイオレット49

等の酸性染料が好ましく、その他、

C.I.ベーシックブラック2、

C.I.ベージックブルー 1、3、5、7、9、
24、25、26、28、29、

C.I.ベージックレッド 1、2、9、12、13、
14、37、

C.I.ベージックバイオレット 7、14、27及び

C.I.フードブラック 1、2

等も使用出来る。

上記の染料の例は本発明の記録方法に適用出来るインクに対して特に好ましいものであり、本発明に使用するインク用の染料はこれらの染料に限定されるものではない。

このような水溶性染料は、従来のインク中において一般には約0.1乃至20重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。

本発明に用いる水系インクに使用する溶媒は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤と混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するもので

特に、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することが出来る。

(効 果)

以上の如き本発明の被記録材は、特に水性インクを使用するインクジェット記録用被記録材として適しており、次の如き効果を奏する。

(1) 水性インクの吸収性が高い為、インクの付与後、直ちに乾燥したと同じ状態になり、記録装置の一部や手指等が接着してもそれらを汚染したり、記録画像が汚れることがない。

(2) インクジェット記録用として使用すると、上記(1)の効果に加えて、ドットが真円に近く高濃度であり、ドットが過大に滲んだり、ドットからフェザリングが生じたりしないので鮮明且つ解像度の高い画像が形成出来る。

(3) 色彩性に優れる為カラープリンタに適して

ある。又、水としては種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

インク中の水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量に対して0乃至95重量%、好ましくは2乃至80重量%、より好ましくは5乃至50重量%の範囲である。

好ましい水分含有量はインクの全重量に対して20乃至98%、より好ましくは50乃至95%である。

又、本発明に用いるインクは上記の成分の外に必要に応じて界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を包含し得る。

本発明方法において前記の被記録材に上記のインクを付与して記録を行う為の方法はいずれの記録方法でもよいが、好ましくはインクジェット記録方法であり、該方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である被記録材にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよい。

いる。

(4) コート紙特有の画像保存性の問題も少なく、本発明の被記録材と多色インクを用いたインクジェット記録方法においては、得られた画像を1乃至数ヶ月直射日光の当たらないオフィスの壁や引き出しの中に保存しておいた際に生じていた室内変色の問題が生じない。

(実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1乃至4

基材としてステキヒトサイズ度5秒、坪量66g/m²、JIS-P-8128による灰分量の換算で9.0%(5.9g/m²)の量の炭酸カルシウムを含むものを用い、下記組成の塗工液を乾燥塗工量が5g/m²となる様にバーコーター法により塗工し、110℃で3分間乾燥して本発明の被記録材を得た。

塗工液組成

顔料	24部
ポリビニルアルコール (PVA-117, クラレ製)	
	8部
ポリビニルアルコール (PVA-105, クラレ製)	
	4部
水	200部

使用した顔料は後記第1表に示した。

比較例1

基紙としてステキヒトサイズ度24秒、坪量6 g/m²のPPC用紙(キヤノンNPドライ用紙)を基紙として用いた以外は実施例1と同様にして比較用の被記録材を作成した。

実施例5乃至8及び比較例2及び3

基紙としてステキヒトサイズ度0秒、坪量65 g/m²、灰分量の換算で2.4% (1.6 g/m²)の量の炭酸カルシウムを有するものを用い、実施例1と同様の組成の塗工液を乾燥塗工量で7 g/m²となる様にパーコーター法で塗布し、110℃で3分間乾燥して本発明及び比較用の被記録材を得た。

IV…BET比表面積 (m²/g)

V…顔料塗布量 (g/m²)

VI…被記録材のサイズ度 (秒)

表2

	I	II	III	IV
実施例5	24部	0部	4.8 (g/m ²)	1 (秒)
実施例6	20	4	4.8	1
比較例2	0	24	4.5	1

備考 I…アルミナ (AKP-G, 住友化学)

II…酸化亜鉛 (活性亜鉛華 A20, 正同化学製、粒子径 0.8 μm、比表面積 64 m²/g)

III…顔料塗布量 (g/m²)

IV…被記録材のサイズ度 (秒)

	I	II	III	IV
実施例7	24部	0部	4.6 (g/m ²)	2 (秒)
実施例8	20	4	4.6	2
比較例3	0	24	4.8	1

顔料としては第2表に示す通りアルミナと他の顔料を混合して用いた。

表1

	I	II	III	IV	V	VI
実施例1	アルミナ AKP-G (住友化学)	0.05	0.05	136	3.6	5
実施例2	フェイザル UMC-100 (デグリ)	0.02	0.02	100	3.4	5
実施例3	アルミナ UA-5605 (昭和電工)	1.8	0.05	64	3.5	5
実施例4	アルミナ CAH-G (住友化学)	4.1	0.1	115	3.5	5
比較例1	アルミナ AKP-G	0.05	0.05	136	3.4	24
備考	I…粒子の種類 (メーカー) II…平均粒子径 (μm) III…平均1次粒子径 (μm)					

備考 I…アエロジルアルミニウムオキシド-G (デグリ)

II…ファインシールX-37 (徳山曹達、粒子径 2.7 μm、比表面積 260 m²/g)

III…顔料塗布量 (g/m²)

IV…被記録材のサイズ度 (秒)

上記の被記録材のインクジェット記録適性は、1 mmに16本の割合のノズル間隔で128本のノズルを備えたインクジェットヘッドをY、M、C、Bkの4色分有するインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクによりインクジェット記録を行い評価した。

インク組成

染料	5部
ジエチレングリコール	20部
水	78部

染料

Y : C.I.ダイレクトイエロー86

M : C.I.アシッドレッド35

C : C.I.ダイレクトブルー199

Bk: C.I.フードブラック 2

評価は次に示す項目について行った。結果は後記第3表に示した。

(1) インク吸収性は、上記のインクジェットプリンターを用いて評価した。夫々、Y、M、C及びBkの各色で印字した印字境界部で色混じりがなく、鮮明なものを○、そうでないものを×とした。

(2) 画像濃度は上記と同じインクジェットプリンターを用いて、ベタ印字した印字物(BK)の画像濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を用いて評価した。

(3) 室内保存性は、上記(2)で用いた印字物(Bk)をオフィスの壁に貼って6ヶ月間放置した。印字直後(放置前)の画像の色度と放置後の画像の色度との差 ΔE^*ab を求め、室内保存性の評価とした。

(4) 紙粉については、インク受容層表面を硬度Hの鉛筆でひっかいた際に、コート層が剥れたり、削れることにより、紙粉の発生の大きいもの

を×、良好なものを○とした。

第 3 表

	インク 吸収性	画像濃度	室内保存性 (ΔE^*ab)	紙 粉
実施例 1	○	1.65	4.5	○
実施例 2	○	1.48	2.5	○
実施例 3	○	1.36	9.4	○
実施例 4	○	1.56	11.9	○
比較例 1	×	1.30	5.6	○
実施例 5	○	1.58	5.2	○
実施例 6	○	1.48	4.6	○
比較例 2	×	1.16	2.1	○
実施例 7	○	1.42	3.2	○
実施例 8	○	1.47	6.8	○
比較例 3	○	1.57	25.4	○

実施例 9 乃至 11 及び比較例 4 及び 5

基材として一般上質紙(銀環 商品名、山陽国策パルプ製)を用い、下記の塗工液 I を用いて乾

燥塗工量が 20 g/m^2 となる様にバーコーター法により塗工し、 110°C で5分間乾燥して、インク保持層を形成し、そのインク保持層上に下記の塗工液 II を用いて乾燥塗工量が 7 g/m^2 となる様にバーコーター法により塗工し、 110°C で3分間乾燥させて表面層を形成して本発明の被記録材及び比較用の被記録材を得た。

塗工液 I 組成

合成シリカ(球状シリカ、BET比表面積 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ 、旭硝子製)	18部
ポリビニルアルコール(PVA-117/R-1130、クラレ製)	6部
水	76部

塗工液 II 組成

(実施例 9)

多孔質アルミナ(RG-40、岩谷化学工業製、BET比表面積 $48 \text{ m}^2/\text{g}$)	13部
ポリビニルアルコール(PVA-110、クラレ製)	10部

水	77部
---	-----

(実施例 10)

微粒子アルミナ(アエロジル アルミニウムオキサイド-C、日本アエロジル製、BET比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$)	13部
ポリビニルアルコール(PVA-110、クラレ製)	10部

水	77部
---	-----

(実施例 11)

高純度アルミナ(AKP-G、住友化学製、BET比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$)	13部
ポリビニルアルコール(PVA-110、クラレ製)	10部

水	77部
---	-----

(比較例 4)

微粉シリカ(サイロイド74、富士デグィソン製、BET比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$)	13部
ポリビニルアルコール(PVA-110、クラレ製)	10部

水	77部
---	-----

(比較例5)

酸化亜鉛(活性亜鉛華 AZO、正同化学製、
BET比表面積 $64\text{m}^2/\text{g}$) 13部
ポリビニルアルコール(PVA-110、クラレ製) 10部
水 77部

実施例12

実施例9と同様の基紙上に下記の塗工液Ⅲを用いて、乾燥塗工量が $20\text{g}/\text{m}^2$ となる様にバーコーター法により塗工し、 110°C で5分間乾燥してインク保持層を形成し、そのインク保持層上に下記の塗工液Ⅳを用いて乾燥塗工量が $7\text{g}/\text{m}^2$ となる様にバーコーター法で塗工し、 110°C で3分間乾燥させて表面層を形成し、本発明の被記録材を得た。

塗工液Ⅲ組成

合成シリカ(サイロイド 620、BET比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $12\mu\text{m}$ 、富士デヴィソン製) 20部
ポリビニルアルコール(PVA-117、クラレ製)

ジメチルホルムアミド

88部

上記の実施例9乃至12及び比較例4乃至6の各被記録材に対する評価は次に示す項目について行った。結果は後記第4表に示した。

(1) インク吸収性は、前記のインクジェットプリンターを用いて評価した。記録画像の2色インクの混色部で単色部より線太りのひどいもの、インクの流れ出しが発生するものを×、線太りの無いものを○、僅かに発生するものを△とした。更に3色の重ね部分でも線太りの発生しないものを◎とした。

(2) 室内保存性は、上記のプリンターを用いてBkのベタパターンを印字し、オフィスの壁に貼って6ヶ月間放置した。この画像の色度と印字直後の画像の色度との差(ΔE^*ab)を求め、室内変色を評価した。

(3) 色彩性は、上記のプリンターを用いてベタ印字した印字物(Y、M、C)の彩度を高速カラーアナライザーCA-35(村上色彩科学製)を用いて測定した。

水

5部

75部

塗工液Ⅳ組成

γ-アルミナ(ハイジライト HA-5605、昭和電工製、BET比表面積 $64\text{m}^2/\text{g}$) 12部
ポリビニルアルコール(PVA-110、クラレ製) 11部
水 77部

比較例6

実施例10で用いた基紙上に下記の塗工液を用いて塗工量が $15\text{g}/\text{m}^2$ となる様にバーコーター法により塗工し、 140°C で5分間乾燥させ、インク吸収性の低い下層を形成した。その下層上に実施例10で用いた塗工液Ⅱを用いて実施例10と同様に塗工及び乾燥して比較用の被記録材6を得た。

塗工液組成

ポリビニルピロリドン(PVP K-80、GAF製) 9部
イソブチレン/無水マレイン酸共重合体(イソバン10、クラレイソブレンケミカル製) 3部

(4) 画像濃度は、上記のプリンターを用いてベタ印字した印字物(Bk)の0.0.をマクベス濃度計RD-914を用いて測定した。

第4表

	I	II	III			IV
			Y	M	C	
実施例9	◎	7.3	77.8	67.9	50.0	1.26
実施例10	◎	13.3	83.3	71.9	53.2	1.55
実施例11	◎	14.5	82.4	72.2	54.1	1.56
実施例12	○	8.6	78.1	69.2	50.8	1.37
比較例4	◎	34.8	82.3	72.0	52.1	1.63
比較例5	◎	5.4	61.9	53.7	46.3	1.18
比較例6	×	9.4	83.4	72.1	53.5	1.42

注) I : インク吸収性

II : 室内保存性(ΔE^*ab)

III : 色彩性

IV : 画像濃度(Bk)